

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-070312

(43)Date of publication of application : 14.03.1995

(51)Int.Cl.

C08G 73/00  
C08G 61/12  
C08K 5/00  
C08L 65/00  
C08L 79/00  
H01G 9/028

(21)Application number : 05-222581

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 07.09.1993

(72)Inventor : ISHIKAWA HITOSHI  
YAGATA HIROSHI  
ENDO HIROYUKI  
SATO MASAHARU  
AMANO KIMISUKE

## (54) CONDUCTIVE POLYMER, ITS SOLUTION, SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR, AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a high-concn. conductive polymer soln. in a doping state, a highly conductive polymer coating film obtd. from the soln., and a solid electrolytic capacitor excellent in high-frequency characteristics and reliability and obtd. from the conductive polymer.

CONSTITUTION: A conductive polymer coating film is formed from a conductive polymer soln. comprising a conductive polymer doped with a dopant, an acid compd. such as sulfonic, carboxylic, or phosphoric acid having an adamantane backbone, and a polar solvent. A solid electrolytic capacitor is produced by forming the conductive polymer as the solid electrolyte on the surface of an oxide film of a film-forming metal.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.03.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2605596

[Date of registration] 13.02.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-70312

(43) 公開日 平成7年(1995)3月14日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 73/00	NTB			
61/12	NL J			
C 0 8 K 5/00				
C 0 8 L 65/00	L N Y			
		7354-5E	H 0 1 G 9/ 02	3 3 1 E
		審査請求 有	請求項の数 8	OL (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-222581

(22) 出願日 平成5年(1993)9月7日

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 石川 仁志

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 屋ヶ田 弘志

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 遠藤 浩幸

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 井理士 京本 直樹 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性高分子化合物及びその溶液、並びに固体電解造方法

コンデンサ及びその製

(57) 【要約】

【目的】 ドーピング状態の高濃度導電性高分子溶液および、これを用いて得られる高導電率を有する導電性高分子塗膜を提供し、またこの導電性高分子を用いて高周波数特性及び信頼性に優れた固体電解コンデンサを影響することを目的とする。

【構成】 アダマンタン骨格を有するスルホン酸、カルボン酸、もしくはリン酸等の酸化合物をドーパントする導電性高分子化合物及び極性溶媒からなる導電性高分子化合物を用いて導電性高分子塗膜が得られる。また、固体電解コンデンサは、皮膜形成金属の酸化皮膜表面に、上述の導電性高分子を固体電解質として形成したものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アダマンタン骨格を有するスルホン酸、カルボン酸、もしくはリン酸、またはそれらの誘導体をドーパントとする導電性高分子化合物。

【請求項2】 前記導電性高分子化合物がポリアニリンもしくはポリピロールもしくはそれらの誘導体であることを特徴とする請求項1記載の導電性高分子化合物。

【請求項3】 アダマンタン骨格を有するスルホン酸、カルボン酸、もしくはリン酸、またはそれらの誘導体をドーパントとする導電性高分子化合物と極性溶媒とからなる導電性高分子化合物溶液。

【請求項4】 前記導電性高分子化合物がポリアニリンもしくはポリピロールもしくはそれらの誘導体であることを特徴とする請求項3記載の導電性高分子化合物溶液。

【請求項5】 前記極性溶媒がm-クレゾールまたはクロロホルムであることを特徴とする請求項3または4記載の導電性高分子化合物溶液。

【請求項6】 皮膜形成金属の酸化皮膜表面に、固体電解質層としてアダマンタン骨格を有するスルホン酸、カルボン酸、もしくはリン酸、またはそれらの誘導体をドーパントとする導電性高分子化合物を形成したことを特徴とする固体電解コンデンサ。

【請求項7】 前記導電性高分子化合物がポリアニリンもしくはポリピロールもしくはそれらの誘導体であることを特徴とする請求項6記載の固体電解固体電解コンデンサ。

【請求項8】 皮膜形成金属の酸化皮膜表面に、固体電解質としてアダマンタン骨格を有するスルホン酸、カルボン酸、もしくはリン酸、またはそれらの誘導体をドーパントとする導電性高分子化合物溶液を導入し塗膜を形成することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は各種電子部品、電極等に広く利用でき、高濃度でも長時間にわたり沈殿等を生じない安定化された導電性高分子化合物及びその溶液に関する。また、導電性高分子を電極の一部とする高容量で周波数特性及び耐熱性に優れた固体電解コンデンサ及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、機能性有機材料の分野においてめざましい技術革新が進み、導電性高分子に限ってみてもポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン等の電子共役系高分子に電子供与性や電子受容性化合物をドーパントとして添加した導電性高分子が開発され、一部実用化されている。

【0003】 ポリアニリンは、優れた電気化学的特性を示し、さらに安定性にも優れた材料であり、最近特に注

目されている。

【0004】 一般に、導電性高分子は剛直な主鎖構造を有するため、不溶不融であるが、最近、長鎖アルキル基を置換基として導入させる等、分子間の相互作用を弱められることにより溶媒可溶性を付与することや、脱ドーブしたポリアニリンがN-メチル-2ピロリドン等の極性溶媒に溶解することなども知られている。また、中性ポリアニリンとカンファスルホン酸の混合物溶液がフィルム形成可能で、高い導電率を示すことが報告されている（例えば、シンセティックメタルズ（Synthetic Metals）、48巻、91頁、1992年）。

【0005】 一方、エレクトロニクスの進歩に伴いデバイスの小型化、軽量化が求められており、コンデンサに関しても小型化、チップ化が要求され、高周波数領域での低いインピーダンス化、大容量化等性能の向上に対する期待が高まっている。

【0006】 従来、固体電解コンデンサには、タンタルやアルミニウム等の皮膜形成金属の酸化皮膜を誘電体とし、二酸化マンガンを7, 7', 8, 8'-テトラシアノキノジメタン（TCNQ）錯塩等を電極の一部とするものが開発されているが、二酸化マンガンを電極の一部とするものはその導電率が小さいので高周波数領域でのインピーダンスが大きく、また、TCNQ錯塩を電極の一部とするものではTCNQ錯塩が熱分解しやすいため、耐熱性に劣っている。

【0007】 既に述べたように、ポリピロール、ポリアニリン等の芳香族系の導電性高分子が開発され、二酸化マンガよりも高導電性でTCNQよりも耐熱性に優れていることが知られており、これを用いた固体電解コンデンサへの応用例として、特開昭60-37114号公報にはドーブした複素五員環化合物重合体を固体電解質とする固体電解コンデンサが開示されている。また、特願平4-206227号公報等にポリアニリンを固体電解質とするコンデンサが開示されている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上述した溶液は、脱ドーブ状態、すなわち中性状態の導電性高分子溶液であるかドーパントが含まれた状態では1%以下の低濃度溶液である。すなわち、中性状態溶液を使用する場合、何らかの方法でドーピングする工程が必要であり、低濃度のドーパントが含まれた溶液を使用する場合では、安定で高導電性を有する薄膜が得られないという問題点があった。

【0009】 従って、従来は高濃度のドーパントを含み高濃度まで安定に保持できる導電性高分子及びその溶液とそれらの製造方法は得られておらず、また、導電性高分子を固体電解質とする安定な固体電解コンデンサ及びその製造方法が得られていないという問題点があった。

【0010】 一方、コンデンサに関しても、これまで知られているポリアニリンのドーパントでは、得られるポ

リアニリンの安定性が必ずしも優れているとはいえず、例えば、脱ドーブやポリアニリン自身の劣化等により固体電解質層の導電率が減少し、容量出現率の低下、インピーダンスの増大等コンデンサ特性に悪影響を与えているという問題点があった。

【0011】本発明の課題は、前記問題点を解決することにより、高濃度のドーパントを含み、高濃度まで安定に保持できる導電性高分子と容量出現率の大きい、周波数特性に優れた固体電解コンデンサとその製造方法を提供することにある。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】以上のような問題点を解決するため、鋭意検討した結果、特定のドーパントを用いることにより、高濃度のドーパントを含む導電性高分子溶液が得られ、さらに高容量で周波数特性及び耐熱性に優れた固体電解コンデンサが得られることを見いだした本発明に至った。

【0013】すなわち本発明は、アダマンタン骨格を有するスルホン酸、カルボン酸、もしくはリン酸、またはそれらの誘導体をドーパントとする導電性高分子化合物、及びアダマンタン骨格を有するスルホン酸、カルボン酸、もしくはリン酸、またはそれらの誘導体をドーパントとする導電性高分子化合物と極性溶媒とからなる導電性高分子化合物溶液、及び皮膜形成金属の酸化皮膜表面に、固体電解質層としてアダマンタン骨格を有するスルホン酸、カルボン酸、もしくはリン酸、またはそれらの誘導体をドーパントとする導電性高分子化合物を形成したことを特徴とする固体電解コンデンサ及びその製造方法である。

【0014】本発明において、導電性高分子化合物は特に限定されず、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリパラフェニレン、ポリパラフェニレンビニレン、ポリチェニレンビニレン、ポリアズレン、ポリフラン等が用いられるが、高導電性の面から、特にポリアニリン及びポリピロールが好ましい。

【0015】本発明に用いられるポリアニリンの重合方法は特に限定されず、例えば、プロトン酸を含む適当な溶媒にアニリンまたはその誘導体を溶解させた後、酸化剤を加えて酸化重合させる方法や、プロトン酸と酸化剤を含む溶液にアニリンまたはその誘導体を加えるか、あるいはアニリンまたはその誘導体の蒸気を接触させる方法等が挙げられる。ここで用いられる酸化剤は、特に限定されず、アニリンの酸化剤として従来公知の化合物が用いられ、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩、二クロム酸カリウム、二クロム酸アンモニウム等の二クロム酸塩、過酸化水素、二酸化マンガ、二酸化鉛、ベンゾキノ、二酸化鉛、ベンゾキノ等が挙げられる。これらの酸化剤を用いてポリアニリンを重合した後、アンモニア水などで脱ドーブ処理を行うことにより、中性状態のポリアニリンが得られる。これとアダマンタン骨格を有す

る酸化合物を用いることによって、上述の導電性高分子化合物溶液が得られる。

【0016】本発明に用いられるポリピロールの重合方法は特に、限定されず、例えばピロールと酸化剤として遷移金属塩化合物を適当な方法で接触させて重合させる方法など、ポリピロールの化学酸化重合法として従来公知の方法が挙げられる。

【0017】本発明に用いられる有機溶媒は、導電性高分子化合物を溶解させるものであれば特に限定されず、クロロホルム、ジクロロメタン等の塩素系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、*m*-クレゾール、ニトロベンゼン等の芳香族系炭化水素溶媒、テトラヒドロフラン、ヘキサン、アセトニトリル等の炭化水素系溶媒、ニトロベンゼン、*N*-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の極性溶媒等が挙げられる。中でも特に好ましいのは、クロロホルム、*m*-クレゾールである。

【0018】本発明に用いられるドーパント化合物は、アダマンタン骨格を有し、分子内にスルホン酸基、あるいはカルボン酸基、リン酸基を含むものであれば特に限定されない。このような化合物として、例えば1-アダマンタンスルホン酸、1-アダマンタンルボン酸、1-アダマンタン酢酸等が挙げられる。中でも、スルホン酸基を有するものが有機溶媒への溶解性及びこの溶液の塗布等によって得られる膜の導電性の面で好ましい。

【0019】本発明に用いられるコンデンサの製造方法は、特に限定されず、上記酸化合物と適当な酸化剤を用いてモノマー化合物を酸化重合させて得られた導電性高分子化合物を固体電解質とするものである。

【0020】本発明のコンデンサ製造方法において、用いられるアニリンの酸化剤は特に限定されないが、アニリンの酸化反応の結果、酸化剤が還元されて生成する化合物の酸解離定数 ( $pK_a$ ) の値が、用いられるプロトン酸の  $pK_a$  値以上である酸化剤を用いることが好ましく、その例としては、二クロム酸カリウム、二クロム酸ナトリウム、二クロム酸アンモニウム等の二クロム酸塩、過酸化水素、二酸化マンガ、二酸化鉛、ベンゾキノ等、ポリアニリン重合に用いられる酸化剤として従来公知のものが挙げられる。

【0021】本発明のコンデンサ製造方法における導電性高分子の重合方法は特に限定されず、酸化剤、あるいは酸化剤とアダマンタン基を有する酸化合物の混合物をそのまま、あるいは適当な溶媒に溶解させて酸化皮膜を形成した皮膜形成金属の多孔質形成体に導入した後、アニリンもしくはピロールモノマー、またはアニリンもしくはピロールと酸化合物の混合物のガスや溶液に接触させる方法や、アニリン、もしくはピロール、あるいはアニリンもしくはピロールとアダマンタン基を有する酸化合物の混合物を先に皮膜形成金属の多孔質形成体に導入後、酸化剤、あるいは酸化剤とアダマンタン基を有する

酸化合物の混合体に接触させる方法等が挙げられ、ポリアニリンの場合は、その他に、他の酸化合物を用いて上記と同様の方法で重合したポリアニリン層をアンモニア水等で脱ドーブ処理を行った後、アダマンタン基を有するスルホン酸を含む溶液で処理することによってドーピングさせる方法等が挙げられる。

【0022】本発明に用いられる皮膜形成金属は、タンタル、アルミニウム、ニオブ、チタン、ジルコニウム、マグネシウム、ケイ素等の併作用を有する金属で、圧延箔、微粉末焼結物、および圧延箔のエッチング物等の形態で用いられる。

【0023】

【実施例】以下、本発明を実施例に従って説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0024】（実施例1）アニリンをペルオキシ二硫酸アンモニウム酸化剤として $-5^{\circ}\text{C}$ で重合させ、反応後、アンモニア水で処理して脱ドーブを行い、乾燥して中性ポリアニリン粉末を得た。このポリアニリン粉末を5重量%、アダマンタンスルホン酸をアニリン単量体に対して50モル%含有したm-クレゾール溶液を調製した。この溶液からキャスト法によって作製したフィルムの導電率は $50\text{ S/cm}$ であった。

【0025】（実施例2）アダマンタンスルホン酸の代わりにアダマンタンカルボン酸を用いる以外は実施例1と同様の操作を行いポリアニリン溶液を調製し、これから得られたフィルムの導電率は $45\text{ S/cm}$ であった。

【0026】（比較例1）アダマンタンスルホン酸の代わりにメタンスルホン酸を用いる以外は実施例1と同様の操作を行ったが、得られる溶液の濃度は0.5%以下で、この溶液から得られるキャスト膜の導電率は $0.1\text{ S/cm}$ であった。

【0027】（実施例3）アニリンをアダマンタンスルホン酸存在下、二クロム酸アンモニウムを酸化剤として重合した後、メタノールで洗浄し、未反応物を除去した。得られたポリアニリン及びアダマンタンスルホン酸をm-クレゾールに溶解させ、この溶液をキャスト法によって作製したフィルムの導電率は $40\text{ S/cm}$ であった。

【0028】（比較例2）アダマンタンスルホン酸の代わりにメタンスルホン酸を用いる以外は実施例3と同様の操作を行ったが、得られる溶液の濃度は0.5%以下で、この溶液から得られるキャスト膜の導電率は $0.05\text{ S/cm}$ であった。

【0029】（実施例4）ピロールをアダマンタンスルホン酸鉄(III)を酸化剤として重合させ、反応後、メタノールで洗浄し、未反応物を除去した。得られたポリピロールをクロロホルムに溶解させ、これから得られるキャスト膜の導電率は $43\text{ S/cm}$ であった。

【0030】（比較例3）アダマンタンスルホン酸の代わりにメタンスルホン酸鉄(III)を用いる以外は実

施例4と同様の操作を行ったが、得られる溶液の濃度は0.1%以下でこの溶液からキャスト膜は作製できなかった。

【0031】（実施例5）長さ3mm、幅2mm、厚さ1mmの長方体状のタンタル微粉末焼結体ペレットを0.1wt%リン酸水溶液中で陽極化成を行うことによって誘電体酸化皮膜層を形成させた。メタノールと水の混合溶媒（体積比70:30）に溶液濃度が10wt%となるようにアニリンおよびアダマンタンスルホン酸を当量ずつ溶解させた。このアニリン溶液中に上記タンタルペレットを浸漬させ、次いで、溶液濃度が20wt%となるように二クロム酸アンモニウム及びアダマンタンスルホン酸をモル比が1:10となるように溶解させた溶液にペレットを浸漬させた後、引き上げて室温で30分間乾燥させた。この操作を5回繰り返して誘電体酸化皮膜表面にポリアニリン層を形成させた。このペレットにカーボンペーストおよび銀ペーストを塗布し、電極リードを取り付け、外装処理を行いコンデンサを作製した。

【0032】（実施例6）アダマンタンスルホン酸の代わりにアダマンタンカルボン酸を用いる以外は実施例5と同様の操作を行いコンデンサを作製した。

【0033】（実施例7）アダマンタンスルホン酸の代わりにアダマンタン酢酸を用いる以外は実施例5と同様の操作を行いコンデンサを作製した。

【0034】（比較例4）アダマンタンスルホン酸の代わりにメタンスルホン酸を用いる以外は実施例5と同様の操作を行いコンデンサを作製した。

【0035】（実施例8）エッチングによって表面積をほぼ20倍に拡大した膜厚 $300\mu\text{m}$ 、 $1\times 0.5\text{ cm}$ のアルミニウム箔を5%ほう酸アンモニウム水溶液で100Vで陽極酸化し、洗浄及び乾燥した。この箔を用い、実施例5と同様の操作を行って、コンデンサを作製した。

【0036】（実施例9）アダマンタンスルホン酸の代わりにアダマンタンカルボン酸を用いる以外は実施例8と同様の操作を行いコンデンサを作製した。

【0037】（比較例5）アダマンタンスルホン酸の代わりにメタンスルホン酸を用いる以外は実施例4と同様の操作を行いコンデンサを作製した。

【0038】得られたコンデンサの容量出現率 $[C/C_0]$ （電解液中での容量に対する $120\text{ Hz}$ での出現容量の割合）、共振周波数におけるインピーダンス

$[Z]$ 、及び漏れ電流 $[LC]$ （定格電圧60秒値）を表1に示す。

【0039】アダマンタン基を有する酸化合物をドーパントするポリアニリンを固体電解質とすることによって、得られるコンデンサの容量出現率が向上し、インピーダンスの極小値が低下した。

【0040】

【表1】

容量出現率、共振周波数におけるインピーダンス、漏れ電流

	C/C <sub>0</sub> (%)	Z (nΩ)	LC (nA)
実施例 5	96	350	80
実施例 6	95	380	80
実施例 7	97	350	80
比較例 4	80	650	85
実施例 8	95	500	90
実施例 9	95	480	92
比較例 5	75	900	95

## 【0041】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、アダンマンタン基を有する酸化合物をドーパントとすることにより、ドーピング状態の高濃度ポリアニリン溶液を得ることが可能となり、この溶液キャストすることに

より高導電性を有するポリアニリン膜が容易に得られる。また、上述のポリアニリンを固体電解質とすることにより、得られるコンデンサの容量出現率が向上し、さらに、インピーダンス及び漏れ電流も低下することが明らかなように、その効果は大である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 6

C 0 8 L 79/00

H 0 1 G 9/028

識別記号

L Q Z

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72)発明者 佐藤 正春

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内

(72)発明者 天野 公輔

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内